

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3839940 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 39 940.7
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 88
㉒ Offenlegungstag: 31. 5. 90

㉓ Int. Cl. 5:
C 08 G 18/10

C 08 J 3/03
B 05 D 1/14
C 08 G 18/32
// C 08 G 18/42, 18/32,
18/54, 18/58, 18/50
(C 08 J 7/04,
C 08 L 21:00, 9:00,
11:00,
23:16) C 09 J 175/04,
C 14 C 11/00,
D 06 M 15/564,
D 06 N 3/14

DE 3839940 A 1

㉔ Anmelder:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,
DE

㉕ Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

㉖ Erfinder:
Nagorski, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 4152 Kempen,
DE; Stukenbrock, Karl-Heinz, 4054 Nettetal, DE;
Schlösser, Herbert, 4154 Tönisvorst, DE

㉗ Entgegenhaltungen:

DE 32 29 292 C2
DE 37 27 252 A1
DE 37 26 555 A1

DE 37 04 350 A1
DE 36 06 513 A1
DE 36 06 512 A1
DE 36 03 996 A1
DE-OS 35 45 618
DE 35 45 195 A1
DE 35 23 856 A1
DE 33 15 691 A1
DE 33 15 690 A1
DE 31 34 161 A1
DE 30 48 085 A1
US 29 46 767
EP 00 25 500 A1
WO 86 06 737

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen und Verfahren zum Beflocken elastomerer Formkörper unter Verwendung dieser Dispersionen

Die Erfindung betrifft Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen und ihre Verwendung zusammen mit wasserlöslichen reaktiven Melaminharz- oder Epoxidharzvorkondensaten zum Beflocken von elastomeren Formkörpern.

Die Polyolkomponente der Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoffe besteht aus einem höhermolekularen Polycaprolactonpolyol oder einem Gemisch aus einem höhermolekularen Polyesterpolyol und höhermolekularem Polycaprolactonpolyol. Das Polymergerüst weist freie, gegenüber reaktiven Melaminharz- oder Epoxidharzvorkondensaten reaktive Gruppen auf.

DE 3839940 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft spezielle wäßrige PU-Dispersionen und ihre Verwendung als Flockkleber auf Gummimaterialien wie Synthesekautschuk (SBR), Chloropren-Kautschuk und Ethylen-Propylen-Dien-Mischpolymerisaten (EPDM).

Die Oberflächenveredlung verschiedenster Substrate, wie Textilien, Leder, Papier, Kunststoffe, Metalle, Holz usw., durch Beflocken ist heute weit verbreitet. Dabei wird das zu veredelnde Substrat zunächst mit einem Klebstoff beschichtet, in den dann Faserteilchen eingetragen, insbesondere elektrostatisch eingeschossen werden. Durch abschließende Trocknung und ggfs. Härtung (Vernetzung) des Klebers werden die Fasern fest verankert. Die Eigenschaften und die Dauerhaftigkeit der so veredelten Oberfläche hängen sowohl von den verwendeten Faserteilchen als auch vom sog. Flock-Klebstoff ab.

Um ein den Anforderungen entsprechendes Qualitätsprofil zu erhalten, muß der Flockkleber bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Als Grundvoraussetzung gilt, daß der Klebstoff eine gute Adhäsion sowohl zum Trägermaterial als auch zur Flockfaser entwickeln muß. Des weiteren werden in der Regel hohe Trocken- und Naßabriebfestigkeiten, hohe Alterungs- und UV-Beständigkeiten sowie gute Beständigkeiten gegenüber Wasser, Wasch- und Reinigungsmitteln, Ölen, Fetten, organischen Lösungsmitteln etc. gefordert. Darüber hinaus sollten die Flock-Klebstoffe leicht zu handhaben sein und sich einfach und problemlos verarbeiten lassen.

Die Auswahl des Klebstoffs richtet sich nach der Beflockungstechnologie, der verwendeten Flockart, den gewünschten Eigenschaften des Fertigproduktes und nicht zuletzt nach der Art des zu beflockenden Trägermaterials.

Für die Beflockung von Gummimaterialien wie bspw. der insbesondere im Automobilbau (z. B. als Fenster- bzw. Türdichtung) verwendeten Substrate wie Styrol-Butadien-Synthesekautschuk, Chloropren-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Mischpolymerisaten (EPDM) werden z. B. in organischen Lösungsmitteln gelöste Chloroprenkautschuke als Kleber eingesetzt.

Ebenso finden in organischen Lösungsmitteln gelöste Polyurethanpolymere als Flockkleber für vulkanisierte und unvulkanisierte Gummimaterialien Verwendung (DE 31 45 861 und DE 35 08 995). In den deutschen Offenlegungsschriften DE 33 22 695 und DE 34 00 340 werden Polyurethan-Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen als Beflockungskleber für unpolare Elastomere beansprucht. Nach den Ausführungen dieser Schriften ist die Verwendung dieser Präpolymere prinzipiell in ungelöster, unverdünnter Form möglich. Aufgrund der besseren Anwendung werden diese Präpolymere jedoch bevorzugt in Form von Lösungen bzw. Dispersionen in organischen Lösungsmitteln eingesetzt.

Aus Gründen der Gesundheitsgefährdung sowie der Brand- und Explosionsgefahr bei Verwendung lösungsmittelhaltiger Klebstoffe und vor allen Dingen aufgrund neuer Umweltschutzbestimmungen besteht der Wunsch, wäßrige Klebstoffsysteme für die Beflockung von Gummimaterialien zu verwenden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Kleber auf wäßriger Basis bereitzustellen, der in seiner Qualität bei der Beflockung von Elastomermaterialien den bisher verwendeten lösemittelhaltigen Klebstoffen, insbesondere hinsichtlich Haftung des Klebers am Substrat und Abriebfestigkeit des Flocks (Echtheit) nicht nachsteht. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die neuen wäßrigen Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen, deren Polyolkomponente aus einem höhermolekularen Polycaprolactonpolyol allein oder einem Gemisch aus einem höhermolekularen Polycaprolactonpolyol und einem höhermolekularen Polyesterpolyol besteht und deren Polymergerüst freie, gegenüber reaktiven Melaminharz-Vorkondensaten bzw. reaktiven Epoxidharzen reaktive Gruppen aufweist, und die eine geringe Menge eines wasserlöslichen Melaminharz-Vorkondensats bzw. eines wasserlöslichen reaktiven Epoxidharzes enthalten, sich durch eine, mit anderen handelsüblichen Polyurethandispersionen bisher nicht erreichte hervorragende Haftung auf Gummimaterialien und darüber hinaus durch sehr gute Echtheiten, wie z. B. hohe Trocken- und Naßabriebfestigkeit sowie Beständigkeit gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln auszeichnen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen erfolgt nach allgemein bekannten und wie bspw. in G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag (1985), bzw. in D. Dieterich, "Die Angewandte Makromolekulare Chemie", 98, 135—165 (1981), beschriebenen Verfahren unter Verwendung der bereits erwähnten und der an sich bekannten Ausgangsmaterialien des Isocyanat-Polyadditionsverfahrens.

Zu den allgemein bekannten Ausgangsmaterialien gehören im wesentlichen höhermolekulare di- und/oder höherfunktionelle Verbindungen mit gegenüber NCO-reaktiven Wasserstoffatomen, wie z. B. Polyhydroxyverbindungen mit molarer Masse von 500—10 000 g/mol, vorzugsweise 500—6000 g/mol. Bei den erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen wurde die gute Haftung dadurch erzielt, daß als Polyhydroxyverbindung ein Gemisch bestehend aus einem Polyesterpolyol mit einer molaren Masse von 500—6000 g/mol, vorzugsweise 1000—4000 g/mol, und einem Polycaprolactonpolyol mit einer molaren Masse von 500—6000 g/mol, vorzugsweise 1000—3000 g/mol, eingesetzt wird. Beispielhaft seien genannt: Polyesterpolyole aus Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureanhydriden wie Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, dimere und trimere Fettsäuren und Diolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol oder beliebigen Diolgemischen. Anstelle eines Gemisches aus Polyesterpolyol und Polycaprolactonpolyol kann auch Polycaprolactonpolyol allein eingesetzt werden.

Als Polycaprolactonpolyole seien beispielhaft die Handelsprodukte der Fa. Union Carbide mit dem Handelsnamen TONETM mit Molmassen von 1250—3000 (\approx OHZ von \sim 90 bis \sim 37) genannt; andere bekannte Produkte sind die Capa-Polycaprolactonpolyole der Fa. Interlox-Chemicals.

Neben den höhermolekularen Verbindungen können auch niedermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise drei, gegenüber NCO-reaktiven H-Atomen mit Molekulargewichten von 62 bis etwa 600

(z. B. als Vernetzer) zum Polyurethanaufbau mitverwendet werden, z. B. Di- und/oder Polyole, aliphatische oder aromatische Di- und/oder Polyamine, Aminoalkohole oder Thiolverbindungen. Beispielsweise seien genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Dihydroxycyclohexan, Trimethylolpropan, Glycerin, Hexantriol, Ethylendiamin, Ethanolamin und Thioglykol.

Für den Einbau der ionischen Gruppen in das Polyurethan-Polymer kommen Verbindungen in Betracht, die über mindestens zwei gegenüber NCO reaktive Gruppen und über mindestens eine zur Anionen- oder Kationenbildung befähigte Gruppe verfügen. Geeignete, mit NCO reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxyl- sowie primäre und sekundäre Aminogruppen. Allgemein werden als zur Anionbildung befähigte Gruppen Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen eingesetzt. Zur Kationenbildung eignen sich insbesondere tertiäre Aminogruppen. Als Verbindung, die mindestens zwei gegenüber NCO reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppen besitzen, sind bspw. Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure oder Dihydroxybenzoesäure zu nennen. Einbaufähige, kationbildende Verbindungen sind z. B. Bis(2-hydroxyethyl)-benzylamin, Bis(2-hydroxypropyl)anilin, N-Butyldiethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin und dergleichen.

Zur Neutralisation der anionbildenden Gruppen werden allgemein anorganische oder organische Basen wie z. B. tertiäre Amine und/oder Alkali- und Erdalkalihydroxide eingesetzt. Beispiele sind Triethylamin, Tributylamin, N-Ethylmorpholin, Ammoniak, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die kationbildenden Gruppen werden entweder mit anorganischen oder organischen Säuren wie z. B. Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure und Oxalsäure neutralisiert oder durch Umsetzung mit einem Quaternierungsmittel wie z. B. Methylchlorid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Chloracetamid, Chloressigsäureethylester und Benzylchlorid in löslichkeitsvermittelnde Gruppen überführt.

Neben den ionischen Gruppen können in den erfindungsgemäßen Lösungen und Dispersionen auch innerhalb von end- und/oder seitenständig angeordneten als auch innenständig eingebauten Polyetherketten vorliegende Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten als hydrophile, löslichkeitsvermittelnde Struktureinheiten vorliegen.

Ob bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Lösungen oder Dispersionen resultieren, hängt vom Gehalt an löslichkeitsvermittelnden Gruppen im Polymergerüst ab.

Die Menge der ionenbildenden Komponenten wird allgemein so gewählt, daß die erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen 2 bis 100, vorzugsweise 5–50, Milliäquivalente an ionisierten Gruppen pro 100 g Festsubstanz aufweisen.

Als Polyisocyanate können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Di- und/oder Polyisocyanate, vorzugsweise mit Molekulargewichten bis 300 eingesetzt werden. Bevorzugt sind Diisocyanate wie die isomeren Toluylendiisocyanate, das Isophorondiisocyanat, das 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, das 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder das Hexan-1,6-diisocyanat.

Als Kettenverlängerungsmittel eignen sich niedermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber NCO-reaktiven H-Atomen und mit molaren Massen von 62 bis etwa 400 g/mol, wie Di- und/oder Polyole, aliphatische oder aromatische Di- und/oder Polyamine, Aminoalkohole, Hydrazinalkohole, Di- und Polyhydrazide, Aminohydrazide, Amidine und Thiolverbindungen.

Beispiele sind Hydrazin(hydrat), Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Aminoethanol, Ethylendiamin, Propylendiamin, Isophorondiamin und andere Kettenverlängerungsmittel.

Zur Echtheitsverbesserung der Produkte werden reaktive Gruppen in das Polymerelektkül eingebaut, die beim Trocknen des Flockklebers mit zugesetzten reaktiven Melaminharz-Vorkondensaten bzw. reaktiven Epoxidharzen unter Vernetzung reagieren. Für die Einführung solcher Gruppen kommen ebenfalls niedermolekulare Verbindungen in Betracht, die über mindestens eine gegenüber NCO-reaktive Gruppe und mindestens eine gegenüber den reaktiven Melaminharz-Vorkondensaten bzw. den reaktiven Epoxidharzen reaktive Gruppe verfügen. Dieses sind im wesentlichen die bereits als Kettenverlängerungsmittel angegebenen Verbindungen, vorzugsweise die Aminoalkohole. Vorzugsweise werden Verbindungen eingesetzt, die über verschiedene funktionelle Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität gegenüber NCO-Gruppen verfügen wie bspw. die Aminoalkohole.

Weiterhin können die in der Polyurethanchemie üblichen Hilfsstoffe zur Herstellung der Polyurethane verwendet werden. Dazu gehören z. B. Katalysatoren wie tertiäre Amine (z. B. Triethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin) oder Metallverbindungen (z. B. Eisenacetylacetonat, Zinndioctat, Dibutylzinndilaurat), Oxidations- und Lichtstabilisatoren, Pigmente und Füllstoffe.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen wurde vorzugsweise so vorgenommen, daß zunächst aus den Ausgangskomponenten wie z. B.

- einem Polyester- und einem Polycaprolactonpolyol
- ggfs. einem niedermolekularen Di- oder Polyol
- einer ionenbildende Gruppe enthaltenden und gegenüber NCO mindestens difunktionell reaktiven Verbindung und
- einem Di- oder Polyisocyanat

in der Schmelze ein endständig Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer hergestellt wird, indem die genannten Ausgangsmaterialien unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 1,2 : 1 bis 2,5 : 1, vorzugsweise von 1,2 : 1 bis 1,8 : 1, umgesetzt werden. Die Reaktionstemperatur liegt bei dieser Umsetzung im allgemeinen bei 30 bis 150°C, vorzugsweise 50–110°C.

Das Verfahren wird vorzugsweise lösungsmittelfrei durchgeführt. In Fällen hoher Präpolymerviskosität ist die Verwendung organischer NCO-inerter Lösungsmittel wie Aceton, Methyl-Ethyl-Keton, N-Methylpyrrolidon und dergleichen möglich.

Zur Neutralisation anionenbildender Gruppen wie die erforderliche Menge Base, z. B. in Form eines tertiären Amins zum Präpolymeren gegeben und das Präpolymere anschließend in das Dispergierwasser eingerührt. Die Neutralisation kann auch derart vorgenommen werden, daß die zur Neutralisation erforderliche Base in Form eines tertiären Amins und/oder einer Alkali- bzw. Erdalkalihydroxyverbindung in dem Dispergierwasser vorgelegt wird und das Präpolymere in diese basische Lösung eingerührt wird. Die Temperatur des Dispergierwassers beträgt im allgemeinen 10–60°C, vorzugsweise 15–40°C. Die Neutralisation kationbildender Gruppen kann derart erfolgen, daß in das Präpolymere eingebaute tert. Stickstoffatome entweder vor der Dispergierung mit einem Quaternierungsmittel umgesetzt oder durch Einrühren des Präpolymeren in saurehaltiges Dispergierwasser neutralisiert werden. Zur Umsetzung der endständigen NCO-Gruppen des Präpolymeren mit dem Kettenverlängerungsmittel und dem echtheitsverbessernden Modifizierungsmittel werden diese entweder in reiner Form oder in verdünnter, vorzugsweise wäßriger Lösung zugeführt. Kettenverlängerungs- und echtheitsverbesserndes Modifizierungsmittel können sowohl als Gemisch als auch getrennt voneinander zugegeben werden. Die Zugabe kann vor oder vorzugsweise nach der Dispergierung erfolgen. Bei dieser Umsetzung beträgt die Reaktionstemperatur 10–80°C, vorzugsweise 15–50°C. Da die gegenüber Melaminharz-Vorkondensaten bzw. Epoxidharz-reaktiven Gruppen in der Regel ebenfalls mit NCO-Gruppen reagieren, wird das Kettenverlängerungsmittel und das echtheitsverbessernde Modifizierungsmittel in einer solchen Menge eingesetzt, daß die Zahl der gegenüber NCO-reaktiven Gruppen plus der gegenüber Melaminharz-Vorkondensaten bzw. Epoxidharzen reaktiven Gruppen die Zahl der endständigen NCO-Gruppen des Präpolymeren übersteigt, und zwar so, daß ein Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen zu gegenüber NCO-reaktiven Gruppen plus gegenüber Melaminharz-Vorkondensat- bzw. Epoxidharz reaktiven Gruppen von 0,6 : 1 bis 0,99 : 1, vorzugsweise von 0,75 : 1 bis 0,95 : 1 eingehalten wird. Wird bspw. ein Diamin als Kettenverlängerungsmittel und ein Aminoalkohol als echtheitsverbesserndes Modifizierungsmittel eingesetzt, so werden die einzusetzenden Mengen dieser Komponenten vorzugsweise so gewählt, daß die Aminogruppen mit den endständigen NCO-Gruppen des Präpolymeren unter Kettenverlängerung und Kettenabschluß reagieren, und die Hydroxylgruppen aus dem Aminoalkohol als endständige Gruppen für die Vernetzungsreaktion mit reaktivem Melaminharz-Vorkondensat bzw. reaktivem Epoxidharz zur Verfügung stehen.

Den so hergestellten Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen wird entweder direkt nach der Herstellung oder aber direkt vor der Verwendung ein wasserlösliches Melaminharz-Vorkondensat oder ein reaktives, wasserlösliches Epoxidharz in einer Menge von 0,5–10 Gew.-%, vorzugsweise von 1–5 Gew.-%, als thermisch aktivierbarer Vernetzer zugegeben.

Reaktive Melaminharz-Vorkondensate und Epoxidharze sind bekannt. Geeignet sind z. B. die Handelsprodukte Cassurit HML-flüssig (50%ige wäßrige Lösung) = Hexamethylolmelamin und Eurepox 756 D (67%ig) der Fa. Schering AG.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen wird in den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Ansatz:

I	{	30 g	eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56	}	in 11 g Wasser
		65 g	eines Adipinsäure-Diethylenglykol-Polyesters mit einer OH-Zahl von 43		
		4,7 g	Dimethylolpropionsäure		
		22,84 g	eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat		
		4,03 g	N-Ethylmorpholin		
50	{	1,34 g	Ethylendiamin	}	in 11 g Wasser
		1,40 g	Ethanolamin		
		183 g	Wasser		

Durchführung:

Das Gemisch I wird unter Rühren 60 Min. bei 120°C im Vakuum entwässert. Nach Abkühlen auf 80°C und Belüften mit Stickstoff wird das Diisocyanat zugegeben. Es wird solange unter N₂-Atmosphäre bei 90–95°C gerührt, bis ein konstanter NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wird auf 80°C abgekühlt, das N-Ethylmorpholin zugetropft und noch 15 Min. bei 80°C gerührt. Danach wird die heiße Schmelze innerhalb von 5 Min. in das kalte, gut gerührte Dispergierwasser eingerührt. 30 Min. nach der Dispergierung wird durch tropfenweise Zugabe der Ethylendiamin-Ethanolamin-Lösung die Kettenverlängerung (Kettenabschluß) vorgenommen. Abschließend wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Brookfield-Viskosität von 240 mPa · s.

Beispiel 2

Ansatz:			
I	{	9,5 g	eines Adipinsäure-Diethylenglykopolyesters mit einer OH-Zahl von 43
		85,5 g	eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56
		4,8 g	Dimethylolpropionsäure
		25 g	eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat
		4,1 g	N-Ethylmorpholin
		1,5 g	Ethylendiamin
		1,5 g	Ethanolamin
		186 g	Wasser
			} in 12 g Wasser

Durchführung:

Das Gemisch I wird unter Rühren 60 Min. bei 120°C im Vakuum entwässert. Nach Abkühlen auf 80°C und Belüften mit Stickstoff wird das Diisocyanat zugegeben. Das Gemisch wird unter N₂-Atmosphäre 2 Stunden bei 90–95°C gerührt. Danach wird die Dimethylolpropionsäure zugegeben und das Gemisch bei 90–95°C noch solange gerührt, bis ein konstanter NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wird auf 80°C abgekühlt, das N-Ethylmorpholin zugetropft und noch 15 Min. bei 80°C gerührt. Danach wird die heiße Schmelze innerhalb von 5 Min. in das kalte, gut gerührte Dispergierwasser eingerührt. 30 Min. nach der Dispergierung wird durch tropfenweise Zugabe der Ethylendiamin-Ethanolamin-Lösung die Kettenverlängerung (Kettenabschluß) vorgenommen. Abschließend wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Brookfield-Viskosität von 1025 mPa · s.

Beispiel 3

Ansatz:			
I	{	23,75 g	eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56
		71,25 g	eines Adipinsäure-Diethylenglykol-Polyesters mit einer OH-Zahl von 43
		4,7 g	Dimethylolpropionsäure
		22,63 g	eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat
		4,03 g	N-Ethylmorpholin
		1,33 g	Ethylendiamin
		1,39 g	Ethanolamin
		183 g	Wasser
			} in 5,5 g Wasser

Durchführung:

Das Gemisch I wird unter Rühren 60 Min. bei 120°C im Vakuum entwässert. Nach Abkühlen auf 80°C und Belüften mit Stickstoff wird das Diisocyanat zugegeben. Es wird solange unter N₂-Atmosphäre bei 90–95°C gerührt, bis ein konstanter NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wird auf 80°C abgekühlt, das N-Ethylmorpholin zugetropft und noch 15 Min. bei 80°C gerührt. Danach wird die heiße Schmelze innerhalb von 5 Min. in das kalte, gut gerührte Dispergierwasser eingerührt. 30 Min. nach der Dispergierung wird zunächst die Ethanolaminlösung und danach die Ethylendiaminlösung tropfenweise zugefügt. Abschließend wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Brookfield-Viskosität von 175 mPa · s.

Beispiel 4

Ansatz:			
I	{	30 g	eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56
		65 g	eines Adipinsäure-Diethylenglykol-Polyesters mit einer OH-Zahl von 43
		4,7 g	Dimethylolpropionsäure
		22,84 g	eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat
		4,03 g	N-Ethylmorpholin
		0,67 g	Ethylendiamin
		0,70 g	Ethanolamin
		187 g	Wasser
			} in 5,5 g Wasser

Durchführung: analog Beispiel 1

Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt an 40% und einer Brookfield-Viskosität von 40 mPa · s.

Beispiel 5

Ansatz:		
5	I	30 g eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56
		68,3 g eines Adipinsäure-Hexandiol-Polyesters mit einer OH-Zahl von 41
		4,85 g Dimethylolpropionsäure
		23,18 g eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat
10		4,16 g N-Ethylmorpholin
		1,36 g Ethylendiamin
		1,42 g Ethanolamin
		189 g Wasser

} in 11 g Wasser

15 Durchführung: analog Beispiel 1

Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Brookfield-Viskosität von 1370 mPa · s.

Beispiel 6

Ansatz:		
20		71,25 g eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56
		23,75 g eines Adipinsäure-Diethylenglykol-Polyesters mit einer OH-Zahl von 43
		4,75 g Dimethylolpropionsäure
		24,41 g eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat
25		4,07 g N-Ethylmorpholin
		1,43 g Ethylendiamin
		1,50 g Ethanolamin
		306,04 g Wasser

30 Durchführung: analog Beispiel 1

Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30% und einer Brookfield-Viskosität von 22 mPa · s.

Beispiel 7

Ansatz:		
40		73,69 g eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56
		24,56 g eines Adipinsäure-Hexandiol-Polyesters mit einer OH-Zahl von 41
		4,90 g Dimethylolpropionsäure
		25,08 g eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat
45		4,20 g N-Ethylmorpholin
		0,44 g Ethylendiamin
		0,46 g Ethanolamin
		76,30 g Wasser

Durchführung: analog Beispiel 1

Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 60% und einer Brookfield-Viskosität von 3240 mPa · s.

Beispiel 8

Ansatz:		
55		92,82 g eines Polycaprolactons mit einer OH-Zahl von 56
		4,80 g Dimethylolpropionsäure
		25,02 g eines technischen Gemisches aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat
		4,12 g N-Ethylmorpholin
60		1,47 g Ethylendiamin
		1,54 g Ethanolamin
		188,00 g Wasser

Durchführung:

Das Gemisch aus Polycaprolacton und Dimethylolpropionsäure wird unter Rühren 60 Minuten bei 120°C im Vakuum entwässert. Nach Abkühlen auf ca. 90°C und Belüften mit Stickstoff wird das Diisocyanat zugegeben. Es wird solange unter N₂-Atmosphäre bei 90–95°C gerührt, bis ein konstanter NCO-Wert erreicht ist. Anschließend wird das N-Ethylmorpholin zugegeben und die heiße Schmelze in das kalte, gut gerührte Dispergierwasser eingerührt. 30 Minuten nach der Dispergierung wird durch tropfenweise Zugabe der Ethylendiamin-Ethanolamin-Lösung die Kettenverlängerung (Kettenabschluß) vorgenommen. Abschließend wird noch eine Stunde bei

Raumtemperatur gerührt. Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40% und einer Brookfield-Viskosität von 180 mPa · s.

Zur erfindungsgemäßen Verwendung der Dispersionen wird wie folgt verfahren:

Eine Mischung aus:

100 T Dispersion und

2—5 T eines reaktiven Melaminharz-Vorkondensates oder

2—5 T eines reaktiven Epoxidharzes

wird mittels Pinsel, Bürste oder Spritzpistole so auf das zu beflockende Substrat aufgetragen, daß eine Naßauflage von 200 bis 250 g/m² zustande kommt.

In diese Binderschicht wird Faserflock aus bevorzugt Polyamid- oder Polyesterfasern elektrostatisch eingeschossen und der Überschuß durch Absaugen entfernt. Unmittelbar danach wird das beflockte Substrat getrocknet, um die Filmbildung des Klebers einzuleiten. Nach Verdunsten des Wassers oder eventuell vorhandener Lösungsmittel (N-Methylpyrrolidon) wird bei Temperaturen oberhalb 140°C vernetzt und zweckmäßigerweise bei 180°C gesintert. Die hierbei entstehende Vergütung sicherte eine optimale Einbindung der Flockfasern und eine hohe Verankerung derselben auf dem Substrat.

Nach der Vernetzung und Vergütung werden nicht eingebundene Flockfasern durch Bürsten und Saugen entfernt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist die Beflockung abgeschlossen.

Beispiel A

Eine Gummimischung aus EPDM wird über Zylinder und Düse zu einem Profil verarbeitet. Auf das noch warme Extrudat wird, nachdem ggfs. aufgeraut wurde, eine Klebermischung aus:

100 T Dispersion aus Beispiel 1 und

2 T eines reaktiven Melaminharz-Vorkondensates

aufgetragen, wobei eine Naßauflage von 215 g/m² erreicht wird. In dieses Kleberbett wird eine Polyamidflockfaser 0,75 mm 1,5 dtex mit einer Spannung von 70 kV und einer Stromstärke von 0,02 A eingeschossen und das Ganze stufenweise bei 100, 130 und 180°C jedoch kontinuierlich getrocknet. Zum Schluß wird abgebürstet und aufgewickelt. An den so hergestellten Profilen wird eine in der Flockindustrie übliche Abriebprüfung z. B. gemäß Opel-Prüfverfahren — GME 60248 — durchgeführt.

Beispiel B

Analog Beispiel A wird ein Profil aus EPDM mit einer Klebermischung aus

100 T Dispersion aus Beispiel 3 und

3 T eines reaktiven Epoxidharzes

beschichtet, wobei eine Naßauflage von 227 g/m² erreicht wird. Die Beflockung und anschließende Trocknung wird analog Beispiel A durchgeführt.

Patentansprüche

1. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen, erhältlich durch Umsetzung einer Mischung aus

— wenigstens einem höhermolekularen Polyol,

— ggfs. zusätzlich niedermolekularen Verbindungen mit jeweils mindestens zwei gegenüber NCO-reaktiven Gruppen und

— wenigstens einer Verbindung mit mindestens zwei gegenüber NCO-reaktiven Gruppen und mindestens einer zur Ionenbildung befähigten Gruppe

mit wenigstens einem aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyisocyanat zu einem endständig NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymer, Neutralisation der Ionenbildenden Gruppen des Präpolymeren, Kettenverlängerungen und Umsetzung mit einem mindestens eine gegenüber NCO-reaktive Gruppe und mindestens eine gegenüber reaktiven Melaminharz-Vorkondensate bzw. reaktiven Epoxidharze reaktive Gruppe enthaltenden echteitsverbessernden Modifizierungsmittel, sowie Dispergierung in Wasser, wobei die Neutralisation der Ionenbildenden Gruppen vor oder während, die Kettenverlängerung und die Umsetzung mit dem echteitsverbessernden Modifizierungsmittel vor oder nach der Dispergierung des Präpolymeren in Wasser erfolgen kann.

2. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als höhermolekulares Polyol ein höhermolekulares Polycaprolactonpolyol oder ein Gemisch aus höhermolekularem Polyesterpolyol und höhermolekularem Polycaprolactonpolyol eingesetzt wird.

3. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als höhermolekulares Polyesterpolyol ein Polyesterpolyol mit einer molaren Masse von 500—6000 g/mol, vorzugsweise von 1000—4000 g/mol verwendet wird.

4. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als höhermolekulares Polycaprolactonpolyol ein Polycaprolactonpolyol mit einer molaren Masse von 500—6000 g/mol, vorzugsweise von 1000—3000 g/mol verwendet wird.

5. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus einem höhermolekularen Polyesterpolyol und einem höhermolekularen Polycaprolactonpolyol im Verhältnis von 75 : 25 Gew.-% bis 10 : 90 Gew.-% eingesetzt wird.

6. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als niedermolekulare mindestens zwei gegenüber NCO-reaktive Gruppen aufweisende Verbindung Trimethylolpropan oder Glycerin verwendet werden.

7. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung, die mindestens zwei mit NCO reagierende und mindestens eine zur Ionenbildung befähigte Gruppe enthält, ein zur Kationenbildung befähigtes tertiäres Dihydroxyamin oder eine zur Anionenbildung befähigte Dihydroxycarbonsäure, vorzugsweise Dimethylolpropionsäure, verwendet wird.

8. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein aromatisches, aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Diisocyanat, vorzugsweise ein technisches Gemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat, verwendet wird.

9. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Verlängerungsmittel ein niedermolekulares Diamin, z. B. Ethylendiamin, verwendet wird.

10. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als echtheitsverbesserndes Modifizierungsmittel niedermolekulare Verbindungen mit mindestens einer gegenüber NCO-reaktiven Gruppe und mindestens einer gegenüber reaktiven Melaminharz-Vorkondensat bzw. reaktiven Epoxidharze reaktiven Gruppe verwendet werden.

11. Wäßrige Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,5—10, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-%, an einem wasserlöslichen reaktiven Melaminharz-Vorkondensat oder reaktiven wasserlöslichen Epoxidharzvorkondensat.

12. Verfahren zum Beflocken elastomerer Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1—10 nach Zugabe von 0,5—10 Gew.-% eines reaktiven Melaminharz-Vorkondensats oder eines reaktiven Epoxidharzes, ggfs. nach vorheriger Verdickung, auf das Substrat aufgebracht, durch Beflocken mit textilen Kurzfasern beladen und bei erhöhter Temperatur getrocknet, kondensiert und ggfs. von überschüssigem Flock befreit wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Beflockung eingesetzte Mischung aus Polyurethan- bzw. Polyurethanharnstoff-Dispersion und wasserlöslichem reaktiven Melaminharz-Vorkondensat oder wasserlöslichen reaktiven Epoxidharzes, die ggfs. einen Verdicker enthält, mittels Pinsel, Bürste oder Sprühpistole auf das zu beflockende Substrat aufgetragen wird.

14. Verfahren nach Ansprüchen 12—13, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Trocknung und Kondensieren Temperaturen von 80—180°C, vorzugsweise 100—140°C angewendet werden.

15. Verfahren nach Anspruch 12—14, dadurch gekennzeichnet, daß der Kleber mit einer Trockenaufgabe von 30—160 g/m², vorzugsweise von 50—100 g/m², aufgebracht wird.

16. Verfahren nach Ansprüchen 12—15, dadurch gekennzeichnet, daß Dispersionen verwendet werden, die 30—60 Gew.-%, vorzugsweise 35—45 Gew.-% Feststoff enthalten.

DERWENT-ACC-NO: 1990-172189**DERWENT-WEEK:** 199604*COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Aq. polyurethane or polyurethane-
urea dispersion and use as adhesive
- for coating elastomer moulding
with flock e.g. for car window or
door seal

INVENTOR: NAGORSKI, H; SCHLOSSER, H ; STUKENBROC,
K ; DAHMAN, K ; SCHLOESSER, H ;
STOCKHAUSEN, D ; STUKENBROK, K

PATENT-ASSIGNEE: CHEM FAB STOCKHAUSEN & CIE[CHFS] ,
CHEM FAB STOCKHAUSEN GMBH[CHFS]

PRIORITY-DATA: 1988DE-3839940 (November 26, 1988) ,
1989DE-3903796 (February 9, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3839940 A	May 31, 1990	N/A	000	N/A
DE 58909489 G	December 14, 1995	N/A	000	C08G 018/00
DE 3839940 C	April 25, 1991	N/A	000	N/A
JP 04502022 W	April 9, 1992	N/A	015	C08G 018/08

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 3839940A	N/A	1988DE-3839940	November 26, 1988
DE 58909489G	N/A	1989DE-0509489	November 18, 1989
DE 58909489G	N/A	1989EP-0913261	November 18, 1989
DE 58909489G	N/A	1989WO-EP01394	November 18, 1989
DE 58909489G	Based on	EP 445192	N/A
DE 58909489G	Based on	WO 9006330	N/A
JP 04502022W	N/A	1989JP-0500181	November 18, 1989
JP 04502022W	N/A	1989WO-EP01394	November 18, 1989
JP 04502022W	Based on	WO 9006330	N/A

INT-CL (IPC): B05D001/14, C08G018/00 , C08G018/08 ,
C08G018/10 , C08J003/03 , C08L075/04 ,
C09D175/04 , C09J175/04 ,
D06M015/564 , D21H003/48

RELATED-ACC-NO: 1990-209753

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3839940A

BASIC-ABSTRACT:

Aq. polyurethane or polyurethane-urea dispersion (I) is obtd. by (a) reaction of a mixt. of high mol. polyol(s) (II), opt. low mol. cpds. (III) with at least 2 NCO-reactive gps. and cpd(s). (IV) with at

least 2 NCO-reactive gps. and one ion-forming gp. with aromatic, aliphatic and/or cycloaliphatic polyisocyanate(s) (V) to an NCO-terminated prepolymer (VI); (b) neutralisation of the ion-forming gps. of (VI); (c) chain extension and reaction with modifier (s) (VII), which improve the fastness and contains NCO-reactive gp(s) and gps. reactive towards melamine resin precondensate (VIII A) and/or epoxide resin (VIII B); and (d) dispersion in water. Neutralisation of the ion-forming gps. can be carried out before or during and chain extension and reaction with (VII) before or after dispersion of (VI) in water.

USE/ADVANTAGE - (I) is claimed for covering an elastomer moulding with flock. It is useful on synthetic rubber (SBR), chloroprene rubber and EPDM, e.g. for car window and door seals. The aq. compsn. avoids fire and explosion hazards, is environmentally friendly and gives as good adhesion as the usual solvent-based adhesives.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3839940C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

An aq. polyurethane (urea) dispersion is obtd. by reacting in known manner a mixt. of (A) a high mol. wt. polycaprolactone polyol (PCP) opt. together with a high mol.wt. polyester polyol (PEP) and opt. additionally low mol.wt. cpds. with (B) a chain extender being a low mol.wt. cpd. contg. at least 2 H reactive to NCO of mol.wt. 62-400 and also low mol. wt. cpds. contg. at least 1gp. reactive to NCO and at least 1gp. reactive to reactive melamine resin precondensates or reactive epoxide cpds., (C) a known cpd. contg. at least 2 gps. reactive to NCO and at least 1 ion forming gp. and (D) a known aromatic or (cyclo)aliphatic polyisocyanate. The PEP pref. has a mol.wt. 500-6000. The PCP has a mol.wt. 500-600. The

low mol.wt. cpd. (B) is trimethylol propane or glycerol. USE/ADVANTAGE - As adhesive to bond flocculated substances to various substrates; a strong, wear resistant bond is formed. (10pp)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AQUEOUS POLYURETHANE POLYURETHANE
UREA DISPERSE ADHESIVE COATING
ELASTOMER MOULD FLOCK CAR WINDOW
DOOR SEAL

DERWENT-CLASS: A25 A81 A82 F06 G02 G03 P42

CPI-CODES: A05-G01B; A05-J04; A12-A05F; A12-S05J;
G02-A05; G03-B02E4;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 5206U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials:	0004	0009	0013	0037	3002	0216	0224
	3000	0226	0231	1276	1282	1283	1286
	1294	1296	1300	3185	3187	1321	1327
	1339	3077	1450	1715	3109	1737	1760
	1762	1764	1766	1770	3134	1772	3132
	1774	1838	1840	3148	1853	2000	2001
	2020	2022	2043	2064	2148	2152	2155
	2164	2180	2198	2202	2207	2299	2370
	3224	2375	2386	2405	2423	2424	2430
	2434	2437	2483	2486	2488	2493	2500
	2504	2510	2528	2535	2545	2559	2585
	3252	2679	2682	2723	2726	2746	2827
	3300	2829	0306	3159	1095	0209	1107
	0242	3154	0251	1180	1201		

Multipunch Codes:

014	02&	028	032	034	038	04-	055
056	075	11&	117	122	139	141	149
150	155	157	160	163	169	170	172
174	175	176	177	185	189	195	196
206	207	209	210	211	212	226	231
239	24&	24-	250	262	27&	293	311
32&	333	334	341	344	346	348	357
359	385	388	397	398	40-	402	408
409	42&	423	426	431	433	434	436
437	44&	440	443	446	466	470	473
476	477	481	483	490	50&	512	53&
539	54&	55&	56&	57&	575	58&	583
589	59&	597	600	609	61-	615	623
625	629	672	689	724	014	02&	028
032	038	04-	062	063	075	11&	117
124	139	141	149	150	155	157	160
163	169	170	172	174	175	176	177
185	189	195	196	206	207	209	210
211	212	226	231	239	24&	24-	250
262	293	311	32&	333	334	341	344
346	348	357	359	385	388	397	398
40-	402	408	409	42&	423	426	431
433	434	436	437	44&	440	443	446
466	470	473	476	477	481	483	490
50&	512	53&	539	54&	55&	56&	57&
575	58&	583	589	59&	597	600	609
61-	615	623	625	629	672	688	689
724	014	02&	028	032	034	038	04-
041	046	047	050	075	11&	134	139
141	149	150	155	157	160	163	169
170	172	174	175	176	177	185	189
195	196	206	207	209	210	211	212
226	231	239	24&	24-	250	262	28&
293	311	32&	333	334	341	344	346
348	357	359	385	388	397	398	40-
402	408	409	42&	423	426	431	433
434	436	437	44&	440	443	446	466
470	473	476	477	481	483	490	50&
512	53&	539	54&	55&	56&	57&	575

58& 583 589 59& 597 600 609 61-
615 623 625 629 672 689 723 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-075041

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-133883